



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 409 028 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90113025.2

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 21/30, D21H 19/52**

22 Anmeldetag: 07.07.90

30 Priorität: **21.07.89 DE 3924051**  
**22.11.89 DE 3938690**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.01.91 Patentblatt 91/04**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **BAYER AG**

**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **König, Joachim, Dr.**  
**Auf dem Broich 25**  
**D-5068 Odenthal(DE)**  
Erfinder: **Bieber, Werner**  
**Gladbacher Weg 13**  
**D-5653 Leichlingen(DE)**  
Erfinder: **Hunke, Bernhard**  
**Am Burghart 15**  
**D-5205 Hennes/Sieg(DE)**  
Erfinder: **Müller, Friedhelm, Dr.**  
**Zum Hahnenberg 62**  
**D-5068 Odenthal-Gloebusch(DE)**  
Erfinder: **Krüsemann, Jochen, DI.**  
**Foerster-Sons-Strasse 17**  
**D-5653 Leichlingen(DE)**  
Erfinder: **Schüssler, Ulrich, Dr.**  
**Carl-Rumpff-Strasse 65**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

54 Verfahren zum Weissstönen von Papierstreichmassen sowie Weissstönerpräparationen für dieses Verfahren.

57 Kombinationen von Cellulosepulver (mittlere Teilchengröße kleiner als 50 µm) und anionischen Celluloseaufhellern sowie gegebenenfalls Streichpigmenten eignen sich hervorragend zum Weißtönen von Papierstreichmassen. Die damit erhaltenen Papiere zeigen neben einem ausgezeichneten Aufhelleffekt eine verbesserte Lichtechtheit.

EP 0 409 028 A1

# VERFAHREN ZUM WEISSTÖNEN VON PAPIERSTREICHMASSEN SOWIE WEISSTÖNERPRÄPARATIONEN FÜR DIESES VERFAHREN

Zur Herstellung gestrichener Papiere und Kartons werden in sehr großem Umfang wäßrige Streichmassen verwendet, welche neben den üblichen Weißpigmenten - vor allem China Clay und Calciumcarbonat - Kunststoff-Dispersionen als Bindemittel enthalten.

Zur optischen Aufhellung dieser Streichmassen werden in der Regel substantive anionische Weißtöner z.B. Alkalisalze von Bistriazinylaminostilben-disulfonsäuren, eingesetzt. Diese Weißtöner bringen jedoch nur sehr unbefriedigende Aufhell-Effekte und eine sehr niedrige Vergrauungsgrenze (Weißtöner-Konzentration, bei welcher eine weitere Zugabe des Weißtöners keine Steigerung oder sogar einen Abfall des Weißgrades ergibt). Darüber hinaus besitzen die genannten Weißtönertypen in jenen Streichmassen eine sehr niedrige Lichtechtheit.

Es ist allgemein bekannt, die genannten Schwierigkeiten auf zweierlei Wegen teilweise zu lösen:

1. Durch Zusatz von geringen Anteilen an hydrophilen Cobindern zur Streichmasse, auf welche die Weißtöner aufziehen können. Solche Cobinder sind z.B.: Stärke, Kasein, Carboxymethylcellulose, Alginate, Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Melamin- oder Harnstoff-Formaldehydharze (vgl. "Das Papier" 36 (1982), 66).
2. Verwendung von speziellen wasserlöslichen Weißtönern, welche hydrophile Carrier enthalten. Solche Carrier können z.B. Polyglykole sein (vgl. DE-A-35 02 038 und EP-A-43 790).

Auf diese Weise kann zwar der Weißeffekt deutlich verbessert werden, jedoch wird gleichzeitig die Wasser-Empfindlichkeit der gestrichenen Papiere erhöht, was bei bestimmten Druckverfahren und beim Gebrauch der gestrichenen Papiere zu Schwierigkeiten führt. Außerdem entstehen mit diesen Zusätzen zur Streichmasse häufig auf modernen schnell-laufenden Streichanlagen rheologische Probleme.

Es ist weiterhin bekannt (vgl. DE-A 3 112 435), wasserlösliche Weißtöner auf bestimmte Kunststoffe wie z.B. Harnstoff-oder Methylol-Harze aufziehen zu lassen und diese aufgehellten Kunststoffe als Dispersion der Papierstreichmasse zuzusetzen. Diese Vorschläge haben sich jedoch bisher wegen ihrer viel zu hohen Kosten oder wegen rheologischer Schwierigkeiten nicht durchsetzen können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Streichmassen für den Papierstrich ohne die genannten Nachteile mit den oben genannten Weißtönern aufhellen kann, wenn man den Streichmassen in beliebiger Reihenfolge Aufheller, in Wasser dispergierbares Cellulosepulver und gegebenenfalls Streichpigmente oder ein Aufhellerpräparat bestehend im wesentlichen aus mit Aufheller belegtem Cellulosepulver sowie gegebenenfalls einem Streichpigment zusetzt, wobei in jedem Fall das Cellulosepulver eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 µm aufweist.

Als Cellulosepulver geeignet ist z.B. mikrokristalline Cellulose, die aus Baumwoll-Linters oder Holzzellstoff zumeist durch eine Kombination von hydrolytischem Abbau und mechanischer Naßzerkleinerung der Partikel sowie durch anschließende Sprühtrocknung gewonnen wird und die keinerlei Faserstruktur mehr aufweist (vgl. "Umschau" 77 (1977), 312).

Ebenfalls geeignet sind Cellulosepulver, die durch Trockenvermahlung von üblichem Holzzellstoff hergestellt wurden und die ebenfalls praktisch keine Faserstruktur mehr aufweisen.

Besonders geeignet sind Cellulosepulver, die eine hohe Kristallinität von über 30%, bevorzugt über 50%, sowie eine herabgesetzte Hydrophilie und eine Dispergierbarkeit in Wasser bis zu einem Feststoffgehalt von ca. 25% aufweisen.

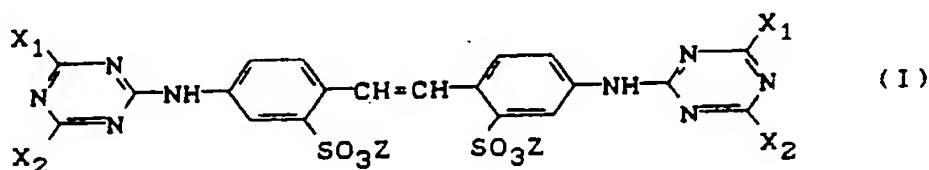
Ebenfalls geeignet sind wasserunlösliche substituierte Cellulose Typen z.B. Celluloseether wie Methyl- oder Ethylcellulose oder Celluloseester wie Celluloseacetat, -acetobutyrat oder -acetopropionat.

Bevorzugt sind derartige Cellulosepulver, die Teilchengrößen von 25 - 35, insbesondere ca. 30 µm aufweisen.

Zur Herstellung der Streichfarbe können bis zu 20% Cellulosepulver (bezogen auf Gesamtmenge an Pigmentzusatz) in die Streichfarbe eingesetzt werden.

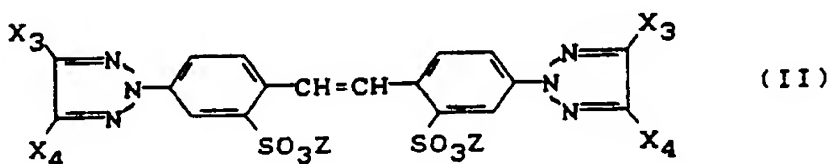
Geeignete erfindungsgemäß zu verwendende Celluloseweißtöner sind Bistriazolylstilben-, Bisstilben- und vor allem Bistriazinyl-aminostilben-disulfonsäuren.

Beispiele für besonders geeignete Aufheller sind solche der Formel



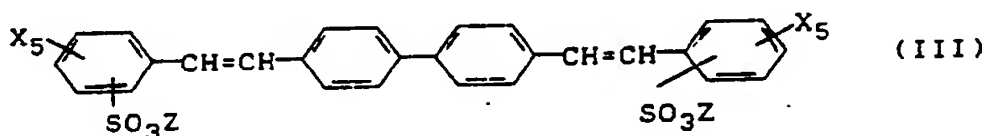
worin

10  $X_1$  Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxypropylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)-amino, Di-(2-hydroxypropyl)-amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und  $X_2$  Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder  $X_1$  bedeuten, sowie solche der Formel



worin

20  $X_3$  und  $X_4$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Sulfophenyl bedeuten, sowie der Formel



worin

30  $X_5$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten, wobei in allen Fällen Z ein Alkalimetall-, Amin- oder Ammoniumion ist.

Die Aufheller liegen vorzugsweise in Form ihrer Natriumsalze vor.

Geeignete Streichpigmente sind Clay, Kaolin, Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, Talkum und insbesondere Kreide. Vorzugsweise werden diese Pigmente als wäßrige Anschlammung eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen kann in einfacher Weise erfolgen, indem man geeignete Cellulosepulver in Wasser dispergiert und mit üblichen anionischen Papier- oder Textilaufhellern versetzt.

Überraschenderweise zieht der Aufheller bereits bei niedriger Temperatur problemlos auf das dispergierte Cellulosepulver auf, und das aufgehellte Cellulosepulver zeigt selbst bei relativ hohen Aufhellerzusätzen keine Vergrauung.

Enthalten die erfindungsgemäßen Weißtönerpräparationen übliche Weißpigmente, kann die Herstellung in einfacher Weise erfolgen, indem man geeignete Cellulosepulver sowie übliche anionische Papier- oder Textilaufheller, evtl. zusammen mit wenig Wasser, in handelsübliche Füllstoffslurries einrührt oder aber auch durch Zumischen bereits während des Dispergier- und Mahlvorgangs bei der Herstellung der Füllstoffslurries.

Die erhaltenen Dispersionen können übliche anionische oder nichtionische Dispergiermittel enthalten, z.B. Salze von Polycarbonsäuren, sulfatierte oder unsulfatierte höhere Alkanol- oder Alkylphenolpolyglykolether, Ligninsulfonate, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose u.a.

Überraschenderweise führt der Zusatz des Cellulosepulvers trotz seiner hohen Hydrophilie nur zu einer geringfügigen Viskositätssteigerung der Füllstoffslurries, die somit weiterhin hohe Feststoffkonzentrationen bis über 70 % aufweisen können.

Die Cellulosepulver können in den erfindungsgemäßen Weißtönerpräparationen in beliebigem Verhältnis bezogen auf Weißpigment eingesetzt werden, wobei die Viskosität durch gleichzeitige Zugabe von Wasser auf einen gewünschten Wert eingestellt werden kann. Bevorzugt ist ein Gehalt bis 20 % Cellulose-

pulver bezogen auf Weißpigment, wobei hohe Pigmentkonzentrationen der Slurry eingestellt werden können, ohne daß ein wesentlicher Anstieg der Viskosität eintritt.

Zur Herstellung der Streichfarbe können bis zu 20 % Cellulosepulver (bezogen auf Gesamtmenge an Pigmentzusatz) in die Streichfarbe eingesetzt werden.

Die Einsatzmenge an Aufheller richtet sich nach der Menge des in den erfindungsgemäßen Weißtönerpräparationen vorliegenden Cellulosepulvers. Im allgemeinen können Mengen bis 10 % Wirksubstanz bezogen auf Cellulosepulver eingesetzt werden. Höhere Mengen bringen keine zusätzlichen Effekte mehr, da die Vergrauungsgrenze überschritten wird. Bevorzugt sind Mengen von 2,5 bis 7 % bezogen auf trockenes Cellulosepulver. Dabei ist es vorteilhaft, den Aufheller in Form einer etwa 10 bis 30 %igen, vorzugsweise 15 bis 25 %igen handelsüblichen Flüssigformulierung einzusetzen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aufhellerpräparationen sind neu und deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Aufhellerpräparation kann der Streichfarbe unmittelbar nach deren Herstellung in dispergierter Form zugesetzt werden und auf üblichen Streichmaschinen verarbeitet werden.

Die wäßrigen Aufhellerpräparate können auch durch übliche Verfahrensschritte, wie Filtration und Trocknung, zu Pulvermasse verarbeitet werden.

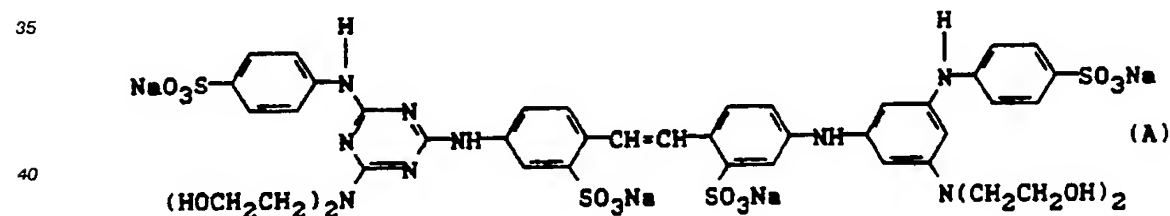
Eine andere erfindungsgemäße Variante besteht darin, das Cellulosepulver und den Aufheller in getrennter Form bei der Bereitung der Streichfarbe zuzusetzen, wobei der Aufheller sofort auf das eingesetzte Cellulosepulver aufzieht.

Die Einsatzmenge des Aufhellers bzw. der Aufhellerpräparation richtet sich nach dem angestrebten Aufhellereffekt. Im allgemeinen genügen 0,01 bis 0,5 Gew.-% reiner Wirksubstanz an Aufheller (bezogen auf das Pigment der aufzuhellenden Papierstreichmasse). Ein besonderer Vorteil ist, daß je nach Streichmassen-Zusammensetzung die erreichbare Vergrauungsgrenze (bis zu welcher ein weiterer Aufheller-Zusatz noch zusätzliche Effekte bringt) außerordentlich hoch liegt.

Besonders vorteilhaft ist es, den Aufheller in Form einer etwa 10 - 30%igen, vorzugsweise 15 - 25%igen, handelsüblichen Flüssigformulierung einzusetzen (% = Gew.-%).

#### Beispiel 1a

Man dispergiert 250 Teile mikrokristalline Cellulose mit einer mittleren Teilchengröße von 20 µm z.B. Avicel PH 105® der Firma Lehmann und Voss, Hamburg) in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 25 Teilen eines optischen Aufhellers der Formel (A)

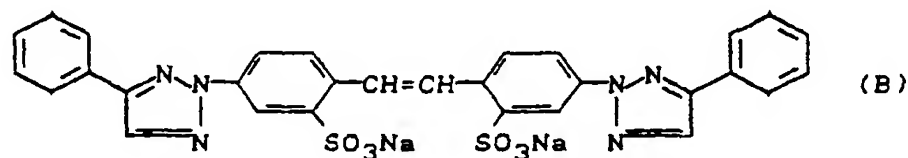


(als 25 %ige Flüssigeinstellung).

Diese Dispersion kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Man erhält einen ausgezeichneten Aufhellereffekt mit vergleichsweise hoher Lichtechtheit.

#### Beispiel 2a

Man dispergiert 250 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Arbocel BE 600/30® der Firma Rettenmaier, Holzmühle über Ellwangen) in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 25 Teilen eines Aufhellers der Formel (B)



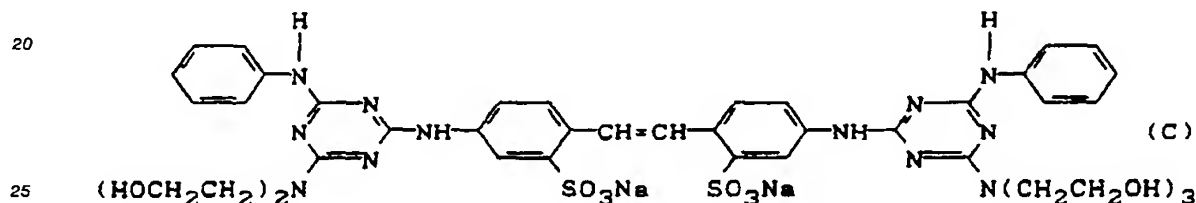
(in Form einer 13%-igen Flüssigeinstellung).

10 Diese Dispersion kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Der erhaltene Papierstrich zeigt eine hervorragende Lichteinheit.

### Beispiel 3a

15

Man dispergiert 250 Teile Cellulosepulver (z.B. Avicel PH 105® der Firma Lehmann und Voss) in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 50 Teilen eines Aufhellers der Formel (C)



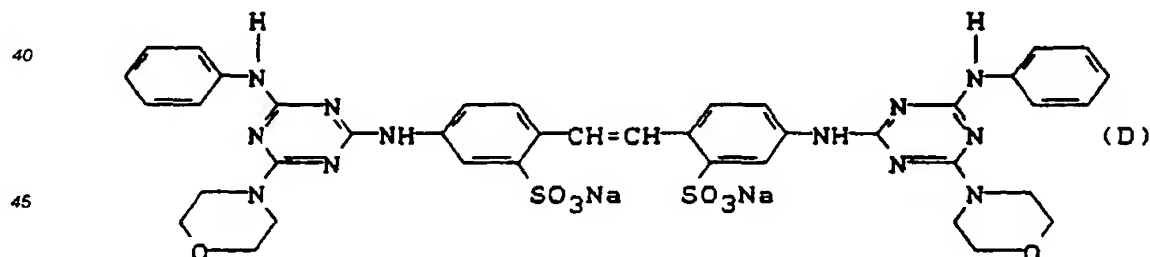
(als 25%ige Flüssigeinstellung).

30 In Streichmassen eingearbeitet, wird ein guter Aufhelleffekt und eine vergleichsweise hohe Lichteinheit des Papierstriches erzielt.

### Beispiel 4a

35

Man dispergiert 250 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Technocel 30® der Cellulose-Füllstoff-Fabrik, Mönchengladbach, in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 3,5 Teilen eines Aufhellers der Formel (D)



(als Pulvereinstellung mit 78% Reinaufheller).

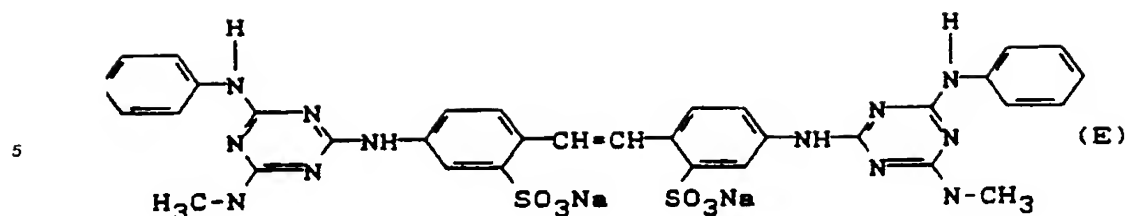
50

Die erhaltene Dispersion kann direkt in Streichmassen eingearbeitet werden. Sie liefert ebenfalls hervorragende Ergebnisse.

### Beispiel 5a

55

Man dispergiert 250 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Arbocel BE 600/30 der Firma Rettenmaier) in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 5 Teilen eines Aufhellers der Formel (E)



10 (als Pulvereinstellung mit 83% Wirkstoffgehalt).

Die erhaltene Dispersion eignet sich ebenfalls hervorragend zur Einarbeitung in Streichmassen.

#### 15 Beispiel 6a

Man dispergiert 250 Teile pulverförmiges Celluloseacetobutyrat in 750 Teilen Wasser und versetzt mit 25 Teilen einer 25 %igen Flüssigformulierung des optischen Aufhellers (A). Die Dispersion kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Man erhält einen ausgezeichneten Aufhelleffekt mit vergleichsweise guter Lichtechtheit.

#### 20 Beispiel 7a

Durch Zusammenrühren von

25 60 Teilen China Clay SPS  
 40 Teilen Calciumcarbonat  
 20 Teilen einer anionischen Kunststoffdispersion eines acylsäureesterhaltigen Mischpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% (z.B. Acronal S 320 D® der BASF)  
 0,5 Teilen Polyvinylalkohol  
 30 5 Teilen Polyacrylsäureester als Co-Binder (40%ig) (z.B. Acrosol 40 D® der BASF)  
 80 Teilen Wasser  
 wird eine nichtaufgehellte Papierstreichmasse mit einem Feststoffgehalt von ca. 55% hergestellt, deren pH-Wert mit Natronlauge auf 9 eingestellt wird.

#### 35 Beispiel 8a (nicht erfindungsgemäßer Vergleich)

Die Streichfarbe aus Beispiel 6 wird aufgehellt durch Zugabe von 1,6 Teilen des Aufhellers der Formel (A) gemäß Beispiel 1, bezogen auf Pigment.

#### 40 Beispiel 9a

Durch Zusammenrühren von

45 60 Teilen china clay SPS  
 30 Teilen Calciumcarbonat  
 40 Teilen der 25%igen aufgehellten Cellulosedispersion des Beispiels 1  
 20 Teilen einer anionischen Kunststoffdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Mischpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% (z.B. Acronal S 320 D® der BASF)  
 50 0,5 Teilen Polyvinylalkohol  
 5 Teilen Polvacrylat-Binder (40%ig) (z.B. Acrosol 40 D® der BASF)  
 50 Teilen Wasser  
 wird eine Papierstreichmasse mit einem Feststoffgehalt von ca. 55% bereitet und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt.

#### 55 Beispiel 10a - 13a

Eine Streichfarbe aus

- 60 Teilen China Clay SPS
- 30 Teilen Calciumcarbonat
- 10 Teilen Cellulosepulver (Arbocel BE 600/30 der Firma Rettenmaier)
- 5 20 Teilen einer anionischen Kunststoffdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Mischpolymerisates mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% (z.B. Acronal S 320 D der BASF)
- 0,5 Teilen Polyvinylalkohol
- 5 Teilen Polyacrylat-Binder (z.B. Acrosol 40 D der BASF)
- 80 Teilen Wasser
- 10 wird mit folgenden Mengen des optischen Papieraufhellers gemäß Formel (A) des Beispiels 1a versetzt und auf einen pH-Wert von 9 mit Natronlauge eingestellt:  
 Beispiel 10a : 0,4 Teile Aufheller der Formel (A)  
 Beispiel 11a : 0,6 Teile Aufheller der Formel (A)  
 Beispiel 12a : 0,8 Teile Aufheller der Formel (A)
- 15 Beispiel 13a : 1,6 Teile Aufheller der Formel (A).

#### Beispiel 14a

- 20 Zur Herstellung des gestrichenen Papiers werden die Streichmassen der Beispiele 7a - 13a mit Hilfe einer Handrakel oder einer Versuchsstrechanlage auf Papier aufgetragen und bei 80 ° C getrocknet.
- Tabelle 1 zeigt den CIE-Weißgrad der Papiere nach Herstellung sowie nach Belichtung (1 Woche bei Tageslicht).
- Papiere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, weisen auch bei erniedrigter
- 25 Aufheller-Konzentration sowohl einen erhöhten Weißgrad als auch eine deutlich verbesserte Lichtechtheit auf.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

	Aufhellung (%-Angaben bez. auf Pigment)	CIE-Weißgrad nach Herstellung	CIE-Weißgrad nach Belichtung	Weißgradabfall durch Belichtung
Beispiel 7a	-	72,0	72,4	-
Beispiel 8a	1,6% Aufheller (A)	92,5	76,5	-16,0
Beispiel 9a	1,0% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	103,2	95,0	-8,2
Beispiel 10a	0,4% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	89,6	86,9	-2,7
Beispiel 11a	0,6% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	94,5	89,7	-4,8
Beispiel 12a	0,8% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	97,9	91,0	-6,9
Beispiel 13a	1,6% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	106,3	93,3	-13,0



## Beispiel 15a - 22a

Man bereitet eine Streichfarbe analog Beispiel 7a, ersetzt dabei einen Teil der Kreide durch eine gleiche Menge mikrokristalliner Cellulose (Avicel PH 105), auf der man vorher jeweils 2% des Aufhellers der Formel (A) bzw. (B) fixiert hat.

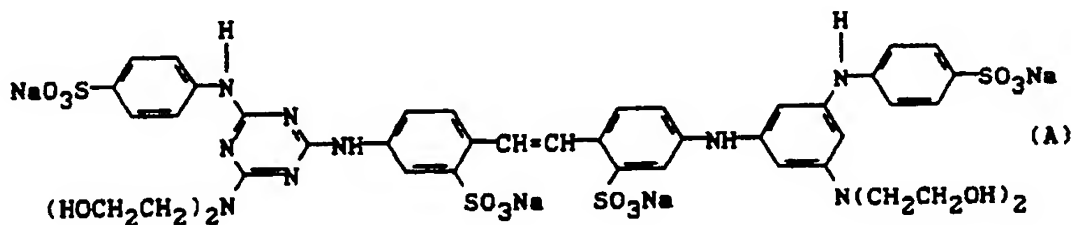
Die gestrichenen Papiere wurden auf ihren Weißgrad nach der Herstellung sowie nach Belichtung untersucht (Tabelle 2). Papiere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, weisen sowohl einen erhöhten Weißgrad als auch eine verbesserte Lichtechtheit auf.

Tabelle 2

Beispiel	Cellulosepulver Zusatz zur Streichfarbe	Aufhellung Zusatz zur Streichfarbe	CIE-Weißgrad nach Herstellung	CIE-Weißgrad nach Belichtung	Weißgradabfall durch Belichtung
15a	-	2% (A)	96,9	86,8	-10,1
16a	5% Avicel PH 105	2% (A)	105,7	95,8	-9,9
17a	10% Avicel PH 105	2% (A)	107,5	100,8	-6,7
18a	20% Avicel PH 105	2% (A)	120,0	113,0	-7,0
19a	-	2% (B)	99,3	94,7	-4,6
20a	5% Avicel PH 105	2% (B)	105,2	101,1	-4,1
21a	10% Avicel PH 105	2% (B)	107,2	103,4	-3,8
22a	20% Avicel PH 105	2% (B)	112,2	109,2	-3,0

## Beispiel 1b

Man dispergiert 90 Teile mikrokristalline Cellulose mit einer mittleren Teilchengröße von 20 µm (z.B. Avicel PH 105® der Firma Lehmann und Voss, Hamburg) in 900 Teilen Kreideslurry (z.B. Omyalite 90® der Fa. Omya mit einem Feststoffgehalt von 72 %) und versetzt mit 9 Teilen eines optischen Aufhellers der Formel (A)

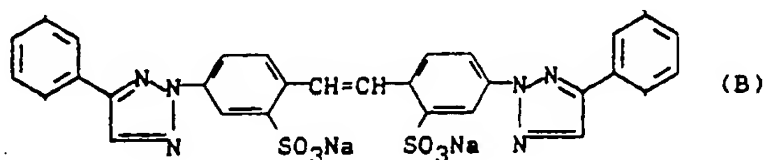


(als 25 %ige Flüssigeinstellung) sowie mit 33 Teilen Wasser.

Diese Dispersion besitzt einen Feststoffgehalt von 72 und kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Man erhält einen ausgezeichneten Aufhelleffekt mit vergleichsweise hoher Lichtechtheit.

## Beispiel 2b

Man dispergiert 116 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Arbocel BE 600/30® der Firma Rettenmaier, Holzmühle über Ellwangen) in 900 Teilen Kreideslurry gemäß Beispiel 1 und versetzt mit 9 Teilen eines Aufhellers der Formel (B)



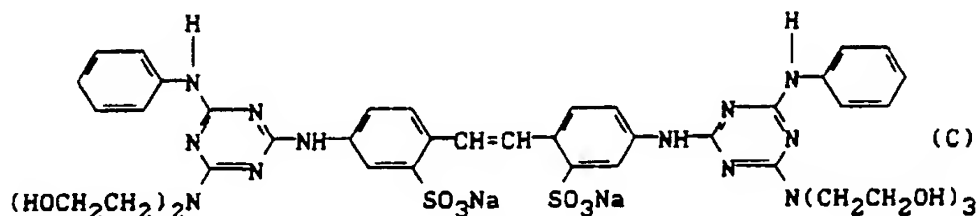
(in Form einer 13%-igen Flüssigeinstellung) sowie mit 80 Teilen Wasser.

10 Diese Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 70 % kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Der erhaltene Papierstrich zeigt eine hervorragende Lichtechtheit.

### Beispiel 3b

15

Man dispergiert 90 Teile Cellulosepulver (z.B. Avicel PH 105® der Firma Lehmann und Voss) in 900 Teilen Kreideslurry gemäß Beispiel 1 und versetzt mit 18 Teilen eines Aufhellers der Formel (C)



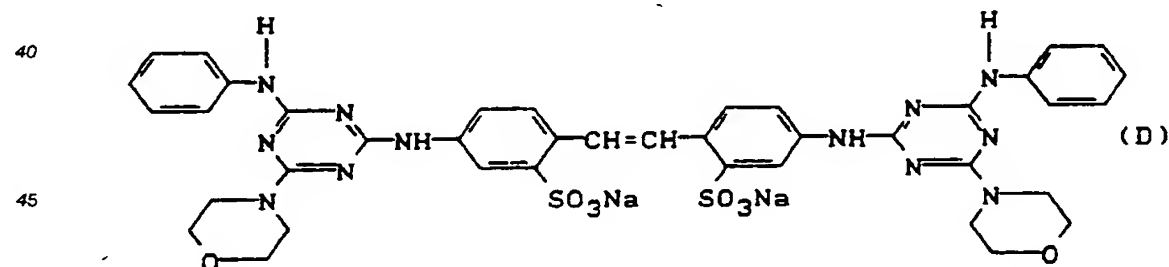
(als 25%ige Flüssigeinstellung).

30 In Streichmassen eingearbeitet, wird ein guter Aufhelleffekt und eine vergleichsweise hohe Lichtechtheit des Papierstriches erzielt.

### Beispiel 4b

35

Man dispergiert 90 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Technocel 30® der Cellulose-Füllstoff-Fabrik, Mönchengladbach, in 900 Teilen Kreideslurry gemäß Beispiel 1 und versetzt mit 1,2 Teilen eines Aufhellers der Formel (D)



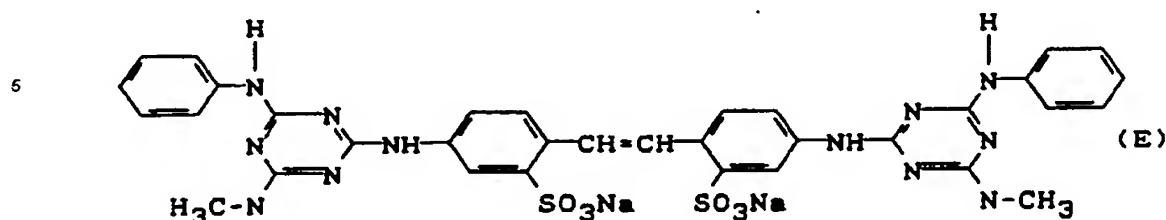
50 (als Pulvereinstellung mit 78% Reinaufheller) sowie mit 60 Teilen Wasser.

Die erhaltene Dispersion kann direkt in Streichmassen eingearbeitet werden. Sie liefert ebenfalls hervorragende Ergebnisse.

### Beispiel 5

Man dispergiert 90 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Arbocel BE 600/30® der Firma Rettenmaier) in 900 Teilen Kreideslurry gemäß Beispiel 1 und versetzt mit 1,75 Teilen

eines Aufhellers der Formel (E)



Diese Dispersion kann direkt in Streichmassen eingearbeitet werden. Der erhaltene Papierstrich zeigt einen guten Aufhelleffekt und eine vergleichsweise hohe Lichtechtheit.

#### Beispiel 6b

Man dispergiert 90 Teile Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30 µm (z.B. Arbocel BE 600/30® der Firma Rettenmaier, Holzmühle über Ellwangen) in 900 Teilen Kaolinslurry (z.B. Clay SPS®) und versetzt mit 9 Teilen eines Aufhellers der Formel (A) (als 25 %ige Flüssigeinstellung) sowie mit 250 Teilen Wasser.

Diese Dispersion kann direkt in die Papierstreichmasse eingearbeitet werden. Man erhält einen ausgezeichneten Aufhelleffekt mit vergleichsweise hoher Lichtechtheit.

#### Beispiel 7b

Durch Zusammenrühren von

60 Teilen China Clay SPS®

40 Teilen Calciumcarbonat (entsprechend 55 Teilen Kreideslurry gemäß Beispiel 1)

20 Teilen einer anionischen Kunststoffdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Mischpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% (z.B. Acronal S 320 D® der BASF)

0,5 Teilen Polyvinylalkohol

5 Teilen Polyacrylsäureester als Co-Binder (40%ig) (z.B. Acrosol 40 D® der BASF)

65 Teilen Wasser

wird eine nichtaufgehellte Papierstreichmasse mit einem Feststoffgehalt von ca. 55% hergestellt, deren pH-Wert mit Natronlauge auf 9 eingestellt wird.

#### Beispiel 8b (nicht erfindungsgemäßer Vergleich)

Die Streichfarbe aus Beispiel 7 wird aufgehellt durch Zugabe von 1,6 Teilen des Aufhellers der Formel (A) gemäß Beispiel 1b, bezogen auf Pigment.

#### Beispiel 9b

Durch Zusammenrühren von

60 Teilen China Clay SPS®

55 Teilen der 72%igen aufgehellten Kreideslurry des Beispiels 1

20 Teilen einer anionischen Kunststoffdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Mischpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% (z.B. Acronal S 320 D® der BASF)

0,5 Teilen Polyvinylalkohol

5 Teilen Polyacrylat-Binder (40%ig) (z.B. Acrosol 40 D® der BASF)

65 Teilen Wasser

wird eine Papierstreichmasse mit einem Feststoffgehalt von ca. 55% bereitet und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9 eingestellt.

Beispiel 10b

Zur Herstellung des gestrichenen Papiers werden die Streichmassen der Beispiele 7b - 9b mit Hilfe einer Handrökel oder einer Versuchsstreichanlage auf Papier aufgetragen und bei 80 °C getrocknet.

5 Tabelle 3 zeigt den CIE-Weißgrad der Papiere nach Herstellung sowie nach Belichtung (1 Woche bei Tageslicht).

Papiere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, weisen auch bei erniedrigter Aufhellkonzentration sowohl einen erhöhten Weißgrad als auch eine deutlich verbesserte Lichtechtheit auf.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

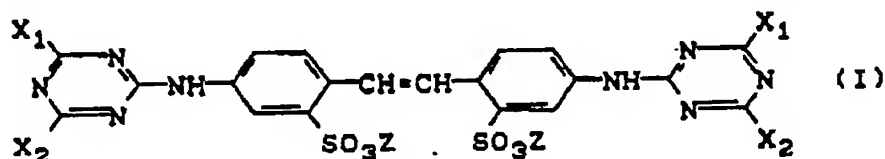
55

Tabelle 3

	Aufhellung (%-Angaben bez. auf Pigment)	CIE-Weißgrad nach Herstellung	CIE-Weißgrad nach Belichtung	Weißgradabfall durch Belichtung
Beispiel 7b	-	72,0	72,4	-
Beispiel 8b	1,6% Aufheller (A)	92,5	76,5	-16,0
Beispiel 9b	1,0% Aufheller (A), fixiert auf Cellulosepulver	92,4	88,4	-4,0

## Ansprüche

1. Verfahren zum Weißtönen von Papierstreichmassen mit substantiven anionischen Weißtönern, dadurch gekennzeichnet, daß man den Streichmassen in beliebiger Reihenfolge Aufheller, in Wasser dispergierbares Cellulosepulver oder ein Aufhellerpräparat, bestehend im wesentlichen aus mit Aufheller belegtem Cellulosepulver sowie gegebenenfalls Streichpigment zusetzt, wobei in jedem Fall das Cellulosepulver eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 µm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Weißtöner der Formel



worin

Z ein Alkalimetall-, Amin- oder Ammonium-Ion,

X<sub>1</sub> Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-propylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)-amino, Di-(2-hydroxy-propyl)-amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

X<sub>2</sub> Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X<sub>1</sub> bedeuten, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Cellulosepulvers in den Streichmassen bis zu 20 Gew.-% beträgt, bezogen auf Pigment.

4. Weißtönerpräparate bestehend im wesentlichen aus Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 50 µm und einem substantiven anionischen Weißtöner.

5. Weißtönerpräparation bestehend im wesentlichen aus

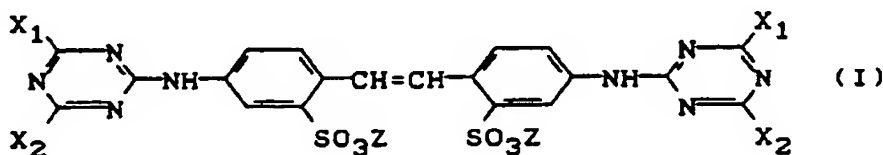
a) einem substantiven anionischen Weißtöner,

b) in Wasser dispergierbarem Cellulosepulver mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 50 µm und

c) Streichpigment.

6. Weißtönerpräparation gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine wäßrige Dispersion ist.

7. Weißtönerpräparation gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Weißtöner der Formel



worin

Z ein Alkalimetall-, Amin- oder Ammonium-Ion,

X<sub>1</sub> Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-propylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)-amino, Di-(2-hydroxy-propyl)-amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

X<sub>2</sub> Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X<sub>1</sub> bedeuten, enthält.

8. Weißtönerpräparation gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Streichpigment Kreide enthält.

9. Weißtönerpräparation gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Dispergiemittel enthält.

EP 0 409 028 A1

10. Verfahren zum Weißtönen von Papierstreichmassen mit substantiven anionischen Weißtönern, dadurch gekennzeichnet, daß man den Streichmassen Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 4 oder 5 zusetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 3025

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-1239314 (GEVAERT) * Seite 5, Spalte 2, Absatz 2-6 *	1	D21H21/30 D21H19/52
Y	GB-A-970112 (FMC) * Anspruch 1 *	1	
Y	EP-A-274666 (BAYER) * Ansprüche 1-8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	25 SEPTEMBER 1990		FOUQUIER J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (01.92) (P0400)